

METODOLOGI PEMBUATAN *TOLUENEDICARBAMATE* (METHOD OF MAKING *TOLUENEDICARBAMATE*)

Luthfia Hajar Abdillah
Peneliti Bidang Propelan, Pustekroket, Lapan
e-mail: lu_haab@yahoo.com

ABSTRACT

It has conducted a review of toluenedicarbamates (TDC) production methods. TDC is prepared by reacting amines and organic carbonates at high temperature and low pressure to the solid catalyst. The selection of methods were based on process safety and convenience that allow to do on a laboratory scale. The results of the study indicate that the process of TDC production that allows is methoxycarbonylation of 2,4-TDA with DMC. The process can be carried out using a batch system autoclave reactor with a capacity of 100 ml at a temperature of 100-170°C and a pressure of 3-10 bar for 6 hours.

Keywords: *Toluenedicarbamate, Batch, Methoxycarbonylation*

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian terhadap metode pembuatan *toluenedicarbamate* (TDC). TDC dibuat dengan mereaksikan amina dan karbonat organik pada suhu tinggi dan tekanan rendah dengan katalis padat. Pemilihan metode didasarkan pada keamanan dan kemudahan proses yang memungkinkan untuk dilakukan pada skala laboratorium. Hasil kajian menunjukkan bahwa proses pembuatan TDC yang memungkinkan adalah dengan proses *methoxycarbonylation* dari 2,4-TDA dengan DMC. Proses tersebut dapat dilakukan menggunakan reaktor autoklaf berkapasitas 100 ml dengan sistem *batch* pada suhu 100–170 °C dan tekanan 3–10 bar selama 6 jam.

Kata kunci: *Toluenedicarbamate, Batch, Methoxycarbonylation*

1 PENDAHULUAN

Propelan padat komposit yang digunakan oleh LAPAN terbuat dari *ammonium perchlorate* (AP), *hydroxyl terminated polybutadiene* (HTPB), toluen diisocyanat (TDI), dan sebagai bahan aditifnya adalah bubuk alumunium (Al). Selama ini keempat bahan tersebut diperoleh secara impor. Namun peredaran bahan tersebut masih dibatasi karena merupakan bahan strategis.

Berbagai kajian terhadap proses-proses pembuatan pun sejauh ini sudah dilakukan, dan masih terus dilakukan. Penelitian-penelitian terhadap proses pembuatan keempat bahan tersebut yang selanjutnya diharapkan dapat dikembangkan sampai tahap produksi.

TDI dalam proses pembuatan propelan berperan sebagai bahan peneras. Proses pembuatan TDI yang bebas *phosgene* (*phosgene free route*) terdiri dari beberapa tahap, antara lain pembuatan *dinitrotoluene* (DNT), pembuatan *toluenediamine* (TDA), pembuatan *toluenedicarbamate* (TDC), dan yang terakhir pembuatan TDI. TDC dapat dibuat dengan mereaksikan TDA dengan *dimethyl carbonate* (DMC).

Toluene-2,4-dicarbamate (TDC) merupakan senyawa organik yang penting. Biasanya digunakan sebagai pestisida dan obat-obatan pembunuh bakteri. Lebih penting lagi, TDC merupakan senyawa intermediet untuk sintesis *2,4-toluene diisocyanate* (TDI).

Sintesis TDC secara katalitik dari 2,4-TDA dan DMC memiliki beberapa keuntungan antara lain: hasil TDC yang tinggi, produk samping berupa metanol dapat dimanfaatkan kembali sebagai bahan pembuatan DMC.

Berbagai referensi mengenai pembuatan TDC sudah cukup banyak diterbitkan, namun hal ini masih perlu dikaji lebih lanjut untuk dilakukan pemilihan proses yang paling aman dan efisien yang memungkinkan untuk dilakukan.

2 DASAR TEORI

Karbamat adalah kelompok senyawa organik dengan struktur umum $R_1-O-(CO)NR_2-R_3$, dan merupakan ester dari asam karbamat, NH_2COOH , suatu senyawa tak stabil dengan $R_1=R_2=R_3=H$.

Berikut ini beberapa proses yang akan ditinjau dalam proses pembuatan senyawa karbamat antara lain:

2.1 Pembuatan dari Senyawa Amin dengan Senyawa Alkyl Aril Karbonat

Senyawa karbamat dibuat dari senyawa amin yang terdiri dari grup amin alifatis, amin alisiklis dan amin aralkil yang direaksikan dengan alkil aril karbonat. Selanjutnya untuk memproduksi isocianat, karbamat yang diperoleh diuraikan secara termal. Berikut beberapa senyawa yang bisa digunakan dalam pembuatan senyawa karbamat.

Amin alifatis	: methylamine, ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, dll.
Amin alisiklis	: cyclopropylamine, hydrogenated toluidine, 2,4-Toluendiamin, 2,6-Toluendiamine, asam amino seperti asproline dan hidroksil proline, dll.
Amin aralkil	: benzylamin, N-methyl benzylamin,

asam amino (phenilalanin, tirosin, triptofan, phenilglisin).

Alkyl aryl karbonat: metil phenil karbonat (MPC) yang digunakan sebanyak 1,05 sampai 15 kali jumlah mol amin non-aromatis. Jika MPC lebih dari itu, maka energi yang dikonsumsi untuk proses pemurnian akan lebih tinggi. Namun jika kurang dari itu, laju reaksi akan menurun.

Pelarut yang digunakan bisa berupa:

- Alkohol alifatis : metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol.
- Hidrokarbon alifatis : heksana, pentana, petroleum eter, cyclododexane.
- Hidrokarbon aromatis: benzen, toluen, xylen, etil benzen, eter.

Banyaknya pelarut yang digunakan antara 0,1 – 10% berat untuk tiap % berat amin non-aromatis. Reaksi berjalan pada suhu 30-100 °C pada tekanan atmosfer.

Katalis yang digunakan: asam lewis, garam logam alkali, garam logam alkali tanah, garam logam golongan III dan IV, senyawa mengandung nitrogen, garam logam transisi, atau gabungan dari beberapa katalis tersebut.

Amin non-aromatis dimasukkan dalam MPC dengan disertai proses pengadukan. Jika tidak menggunakan katalis, pada larutan hasil reaksi akan mengandung MPC berlebih dan pelarut. MPC dan pelarut yang berlebih ini diumpankan kembali setelah didistilasi. Karbamat dimurnikan dengan pencucian, netralisasi, rekristalisasi, distilasi, dan

sublimasi kolom kromatografi jika diperlukan.

Untuk memproduksi isocianat, karbamat didekomposisi secara termal dimana alkil alkohol dihasilkan sebagai produk samping yang akan dipisahkan dari sistem. Suhu termal dekomposisi antara 100 – 300 °C. Jika suhu kurang dari 80 °C, laju reaksi untuk penggunaan praktis tidak bisa dicapai. Tetapi jika suhu lebih dari 350 °C akan terjadi reaksi samping yang tidak diinginkan yaitu reaksi polimerisasi isocianat. Tekanan yang digunakan antara 0,133 – 90 kPa.

Katalis yang digunakan bisa berasal dari:

- Logam Sn, seperti tin oksida, tin klorida, tin bromida, tin iodida, tin format, tin acetat.
- Logam Fe, Co, Sb, Mn, seperti acetat, benzoat, naftenat, acetylacetonat.

Banyaknya katalis yang digunakan adalah antara 0,001-1% dari berat pelarut.

Pelarut yang digunakan lebih diutamakan yang memiliki titik didih lebih besar daripada titik didih isocianat, seperti dioktil ptalat, didesil ptalat, dibenzil toluen, tripenil metan, fenil naftalen. Banyaknya pelarut yang digunakan antara 0,1-50% berat karbamat.

2.2 Sintesis TDC dengan sistem kontinu

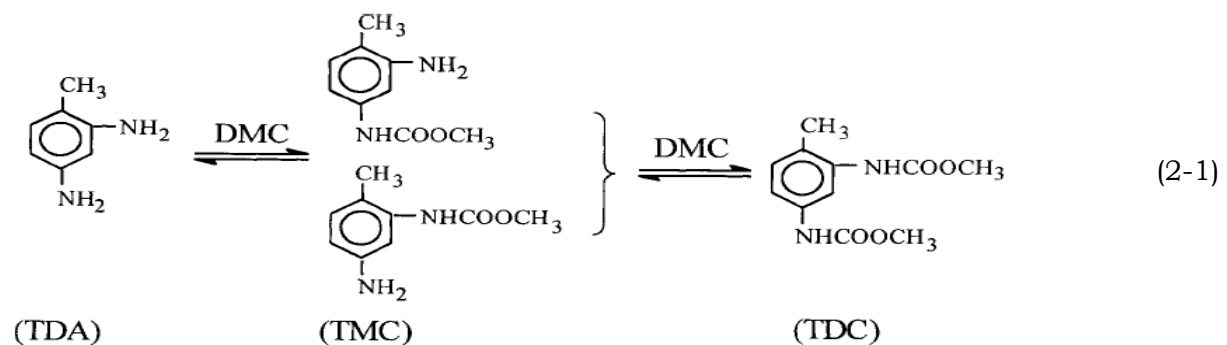
Sintesis TDC bisa juga dilakukan dengan sistem kontinu dalam reaktor autoklaf berpengaduk yang dirangkai dengan cooler dan penampung produk. Proses kontinu ini sekaligus melakukan proses dekomposisi TDC untuk membentuk TDI. Selama proses dekomposisi,

gas nitrogen dialirkan ke dalam reaktor. Prosedur operasi yang dilakukan terdiri dari langkah-langkah berikut: memasukkan *liquid* pembawa panas ke dalam reaktor sehingga suhu mulai naik pada derajat yang diinginkan, memasukkan *coolant* ke dalam *cooler* pertama dan kedua secara berurutan, perlahan-lahan menambahkan larutan TDC yang dicampur dengan pelarut ke dalam reaktor, menimbang dan menghitung TDI dalam penampung produk.

Disebutkan bahwa rasio molar optimal pembentukan TDC melalui reaksi antara TDA dan DMC dengan katalis zinc acetate adalah 1:30. Hasil TDC meningkat dan selanjutnya menurun ketika suhu naik dari 110 °C sampai 170 °C. Dengan suhu yang lebih tinggi ini bisa menghasilkan pembentukan produk samping yang tak diinginkan seperti N-methyl TDA dan poliurea. Oleh karena itu suhu optimal reaksi berada pada kisaran 130 °C.

Zinc acetate merupakan katalis homogen yang bereaksi pada fase cair. Katalis *zinc acetate* bisa dipadukan dengan beberapa senyawa, misalnya dipadukan dengan α -Al₂O₃, *activated carbon* (AC), SiO₂, MgO, ataupun γ -Al₂O₃. Hasil TDC tertinggi diperoleh ketika menggunakan α -Al₂O₃ sebagai paduan katalis, dengan kondisi operasi pada suhu 150 °C selama 7 jam bisa diperoleh hasil TDC sekitar 53%.

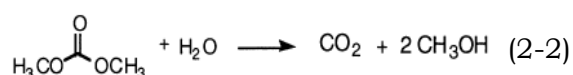
Proses pembentukan TDC terjadi dalam dua tahap yaitu: pertama, pembentukan toluene mono-carbamate (TMC). Kedua, TMC ini bereaksi lebih lanjut dengan DMC membentuk TDC sebagaimana reaksi berikut:



2.3 Pembuatan TDC dengan Proses Methoxycarbonylation

Proses pembentukan TDC dengan *methoxycarbonylation* yaitu dengan mereaksikan 2,4-TDA dan DMC pada suhu 453 K. Banyaknya DMC yang digunakan adalah 100 mmol, TDA 4 mmol, dan katalis 0.04 mmol. Banyaknya DMC yang direaksikan dibuat berlebih karena berfungsi pula sebagai pelarut.

Diantara beberapa katalis yang biasa digunakan, senyawa karboksilat menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi, sebagai contoh $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ bisa diperoleh hasil TDC 92% dalam 2 jam reaksi. Hasil TDC tersebut dapat meningkat menjadi 95% ketika $Zn(OAc)_2$ digunakan sebagai katalis. $Zn(OAc)_2$ diperoleh dari dehidrasi $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ pada 383 K selama 2 jam pada kondisi hampa udara. Dengan adanya H_2O pada katalis, kemungkinan DMC dapat terhidrolisa menjadi CO_2 dan CH_3OH sebagaimana reaksi berikut:



Hasil TDC tersebut masih dapat lebih ditingkatkan lagi menjadi 98% dengan memperpanjang waktu reaksi menjadi 4 jam. Reaksi dilakukan dalam wadah teflon yang dimasukkan dalam autoklaf stainless steel berkapasitas 50 cm³ dilengkapi dengan magnet pengaduk. Reaksi dilakukan dalam atmosfer nitrogen sebagai gas *inert*-nya sehingga tidak ada oksigen di dalam reaktor yang memungkinkan dapat mengoksidasi reaktan maupun katalis.

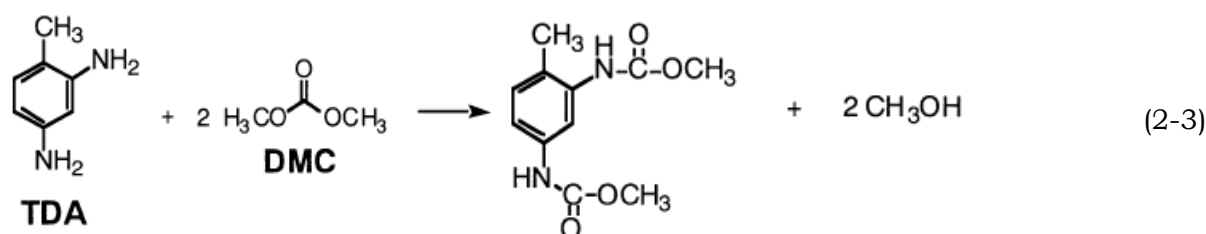
3 HASIL DAN PEMBAHASAN

TDC merupakan bahan akhir yang akan digunakan dalam pembuatan TDI. TDC sendiri dibuat dengan mereaksikan TDA dengan DMC dengan menggunakan katalis dari logam Zn(II) atau bisa juga dari logam Sn(II). Disini yang akan digunakan adalah katalis Zinc acetate dihidrat [$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$], karena sangat umum di pasaran dan relatif lebih murah dibanding dengan katalis Sn(II).

Kedua bahan pembuat TDC, yaitu TDA dan DMC termasuk bahan yang cukup sulit dicari di pasaran. TDA yang digunakan merupakan hasil sintesis dari dinitrotoluene dan HCl pekat dengan cara reduksi. Sedangkan DMC yang digunakan merupakan bahan murni.

Reaksi yang terjadi antara TDA dan DMC akan menghasilkan TDC dan produk samping berupa methanol, sebagaimana ditampilkan dalam reaksi (persamaan 2-3).

Dari ketiga proses pembentukan TDC yang telah disebutkan, dipilih proses yang paling aman dan yang paling memungkinkan bisa dilakukan di dalam laboratorium. Pada proses pertama dibutuhkan reaktan lain selain TDA yaitu MPC. Hal ini akan menjadi kesulitan tersendiri ketika bahan tersebut bersifat indent pula, dimana nantinya dapat menghambat jalannya penelitian. Selain itu proses pemurnian produk senyawa karbamat juga cukup panjang yaitu dimurnikan dengan pencucian, netralisasi, rekristalisasi, distilasi, dan sublimasi kolom kromatografi.



Proses kedua sangat efisien karena dalam satu kali proses dapat sekaligus membentuk TDI. Pada proses ini digunakan peralatan yang menggunakan sistem kontinyu. Tetapi sistem seperti ini tidak bisa diterapkan dalam laboratorium berskala kecil karena peralatan yang digunakan sudah kompleks mencakup reaktor, cooler, filter, dan purifikasi. Untuk mendapatkan peralatan seperti ini dibutuhkan perhitungan desain alat terlebih dahulu dan tentunya membutuhkan waktu yang tidak sebentar.

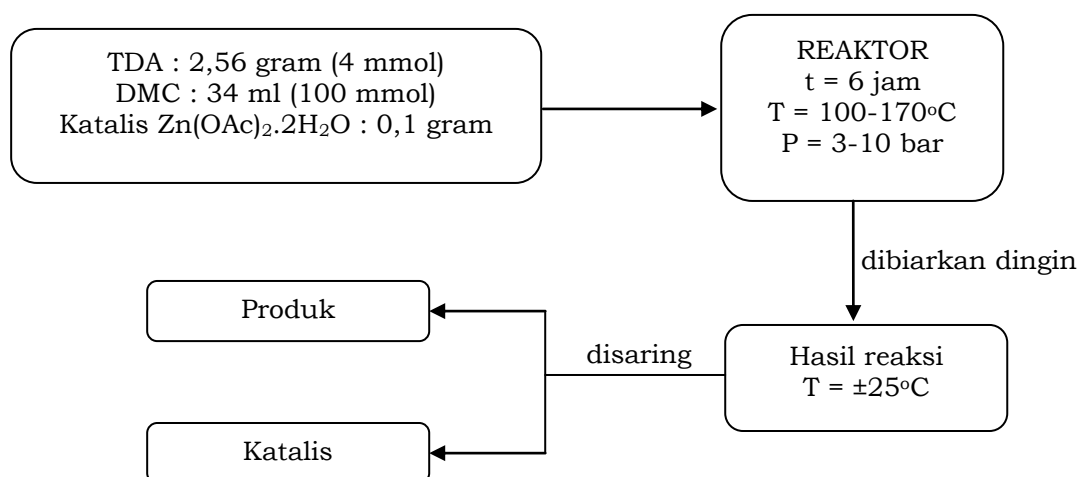
Pada proses ketiga yaitu proses *methoxycarbonylation* 2,4-TDA dengan DMC menggunakan sistem *batch* dengan reaktor autoklaf yang dilengkapi magnet pengaduk. Sistem *batch* seperti ini yang dapat diterapkan dalam laboratorium skala kecil. Karena keterbatasan peralatan yang dimiliki, kondisi operasi dalam proses pembuatan TDC ini dilakukan beberapa penyesuaian. Reaktor autoklaf yang akan digunakan terbuat dari *stainless steel* berkapasitas maksimal 100 ml yang dipasang *pressure gauge* di bagian atas dan dilengkapi pula dengan pengaduk magnet di dalam *reactor*. Set peralatan yang digunakan ditampilkan dalam Gambar 3-1.

TDA yang digunakan sebanyak 2,56 gram (4 mmol) dan DMC sebanyak

34 ml (100 mmol). Katalis yang digunakan adalah $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,1 gram. Reaksi dilakukan pada *range* suhu 100–170 °C dan tekanan antara 3–10 bar. Sebagai media pemanasnya digunakan minyak kelapa yang dipanaskan dalam wadah menggunakan *hot plate*. Reaktor yang digunakan mampu beroperasi hingga tekanan di atas 30 bar. Hal ini dimaksudkan sebagai toleransi kondisi operasi sehingga ada batas aman dalam pengoperasian suatu reaksi bertekanan. Waktu yang diperlukan untuk bereaksi adalah 4 jam, tetapi proses pembuatannya dilakukan selama kurang lebih 6 jam, hal ini untuk memperhitungkan waktu memanaskan minyak sebagai media pemanasnya. Sehingga reaksi pada suhu yang diinginkan dapat berjalan selama 4 jam (waktu reaksi tidak kurang akibat suhu reaktor belum mencapai yang diinginkan). Setelah reaksi selesai, reaktor didinginkan hingga mencapai suhu ruangan. Campuran produk dikeluarkan dari reaktor untuk selanjutnya dipisahkan dari katalisnya melalui proses filtrasi menggunakan kertas saring sehingga diperoleh produk bebas katalis. Gambar 3-2 berikut merupakan skema percobaan yang dilakukan.



Gambar 3-1: Reaktor Autoklaf dengan Pemanas *Hot Plate*



Gambar 3-2: Skema percobaan

4 KESIMPULAN

Dari hasil pembahasan terhadap mekanisme proses yang ada dapat diperoleh kesimpulan bahwa pembuatan TDC yang memungkinkan adalah dengan proses *methoxycarbonylation* dari 2,4-TDA dengan DMC. Proses tersebut dapat dilakukan menggunakan reaktor autoklaf berkapasitas 100 ml dengan sistem *batch* pada suhu 100–170 °C dan tekanan 3–10 bar selama 6 jam.

DAFTAR RUJUKAN

Baba, T; Kobayashi, A; Yamauchi, T; Tanaka, H; Aso, S; Inomata, M; Kawanami, Y., 9th May 2002. *Catalytic Methoxycarbonylation of Aromatic Diamines with Dimethyl Carbonate to Their Dicarbamates using Zinc Acetate*, Catalysis Letters Vol. 82, No. 3-4.

Wang, Y; Zhao, X; Li, Fang; Wang, S; Zhang, J., 2001. *Catalytic Synthesis of Toluene-2,4-diisocyanate from Dimethyl Carbonate*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 76:857-861 DOI: 10.1002/jctb.455.

Wang, G.R; Wang, Y.J; Zhao, X.Q., 2005. *Kinetic and Technological Analysis of Dimethyl Toluene-2,4-Dicarbamate Synthesis*, Chem. Eng. Technol. 2005, 28, No. 12. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Yoshida, T; Sasaki, M; Kuroiwa, S; Hirata, F., 17th Oct 2006. *Method for Producing Carbamates and Method for Producing Isocyanates*. Mitsui Takeda Chemical, Inc: Tokyo, Japan. US Patent 7122697.